

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 269**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2011 E 11728665 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2585491**

54 Título: **Emulsiones acrílicas hinchables en álcali sin tensioactivo, uso de las mismas en formulaciones acuosas y formulaciones que las contienen**

30 Prioridad:

25.06.2010 FR 1055080

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.07.2014

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)
35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

SUAU, JEAN-MARC

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 473 269 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Emulsiones acrílicas hinchables en álcali sin tensioactivo, uso de las mismas en formulaciones acuosas y formulaciones que las contienen

5 La presente invención se refiere a nuevas emulsiones espesantes hinchables en álcali, sin tensioactivos y disolventes distintos de agua: como resultado se evitan todos los inconvenientes relacionados con el uso de disolventes o con la formación de espuma en el caso de tensioactivos. Estas nuevas emulsiones contienen una cierta cantidad de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (o AMPS, CAS N°: 40623-75-4). Han demostrado ser
10 eficaces en medios acuosos espesantes, particularmente pinturas al agua, recubrimientos de papel, suspensiones acuosas de materiales minerales, detergentes, formulaciones cosméticas y formulaciones que contienen un aglomerante hidráulico.

15 El control de la reología de formulaciones acuosas que pueden contener cargas minerales es una necesidad, no solo durante la etapa de fabricación de estos productos, sino también durante su transporte, almacenamiento o implementación. La diversidad de limitaciones prácticas dentro de cada una de estas etapas es debida a una variedad de diferentes comportamientos reológicos. Por ejemplo, en una pintura, la necesidad del experto en la materia puede resumirse como la necesidad de obtener un efecto espesante de la pintura, por motivos de estabilidad con el tiempo, además de por la posible aplicación de la pintura sobre una superficie vertical, ausencia de
20 salpicaduras en el momento de la implementación, o de caída después de la implementación.

Como resultado, los productos que contribuyen a esta regulación del comportamiento reológico se designan usando el término espesantes. Presentes en el sector de las pinturas al agua, también se encuentran en recubrimientos de papel, suspensiones de materiales minerales, detergentes, formulaciones cosméticas, y hormigones y cementos.
25 Entre estos espesantes, el experto en la materia es consciente desde hace tiempo de la categoría particular de emulsiones acrílicas hinchables en álcali, que son polímeros de emulsión directa en tensioactivos basados en agua, estando constituidos dichos polímeros por al menos un monómero no soluble en agua y al menos un monómero soluble en agua hinchable en álcali que incluye ácido metacrílico.

30 El solicitante especifica que la expresión "emulsión directa de un polímero en agua" designa una dispersión estable y homogénea de partículas de polímero en agua (no se hace referencia aquí a emulsiones de aceite en agua o agua en aceite, que implican la existencia de dos fases separadas, una acuosa y la otra aceitosa). Mientras tanto, la expresión "polímero hinchable en álcali" significa que el polímero es capaz, siempre que el medio sea alcalino, de incorporar una cantidad de agua de forma que se forme un gel y, por tanto, mejore la viscosidad.
35

Hay dos familias principales de espesantes acrílicos hinchables en álcali: espesantes de EHA (emulsión hinchable en álcali) y espesantes de EHAH (emulsión hinchable en álcali hidrófobamente modificada). Los primeros se refieren a copolímero de ácido metacrílico con un éster no soluble en agua de ese ácido, y los últimos se refieren a copolímero basado en ácido metacrílico, un éster de ácido (met)acrílico no soluble en agua, y un monómero que
40 tiene los llamados grupos hidrófobos "asociativos". Estos copolímeros también pueden estar reticulados.

Estos mecanismos de acción química se diferencian. Los polímeros de EHA espesan solo en un estado neutro, de ahí la expresión "hinchable en álcali": el resultado es un mecanismo de repulsión iónico entre los diversos grupos carboxilato llevados por la cadena de polímero. Estos grupos ionizados polarizan las moléculas de agua, que hacen
45 que aumente la viscosidad del medio. Además del fenómeno iónico anteriormente mencionado, los polímeros de EHAH implican interacciones entre los grupos hidrófobos asociativos, que también contribuye a espesar el medio. Estos mecanismos, y particularmente la naturaleza hinchable en álcali de estas emulsiones y su capacidad para espesar un entorno acuoso a un pH próximo a neutro, se han descrito en los documentos WO 2007 / 144721 y "Practical guide to associative thickeners" (Proceedings of the Annual Meeting Technical Program of the FSCT, 2000, 78^a, 644-702).
50

Muchas aplicaciones de estos espesantes se encuentran en pinturas, recubrimientos de papel y cosméticos (véanse las solicitudes de patente FR 2.693.203 A1, FR 2.872.815 A1, FR 2.633.930 A1, FR 2.872.815 A1). Además, existen en forma comercial, particularmente a modo de las líneas de producto Rheocarb™, Rheocoat™, ThixoI™, Rheotech™, Polyphobe™ y Viscoatex™ comercializados por la empresa COATEX™ S.A.S.
55

En términos generales, los espesantes de EHA y EHAH se fabrican en forma de emulsiones directas del polímero hinchable en álcali en agua, cuyo contenido de principio activo oscila entre el 10 % y el 45 % de su peso total.

60 El procedimiento de síntesis correspondiente se describe particularmente en las siguientes publicaciones: "Synthesis of an alkali-swellaable emulsion and its effect on the rate of polymer diffusion in poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latex films" (Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry, 2005, 43 (22), pág. 5632-5642), "Structural and rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions" (Journal of Polymer Science, Parte B: Polymer Physics, 2002, 40(18), pág. 1985-1994), "Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solutions" (Polymer, 1999, 40 (23), pág. 6369-6379), "Dissolution behavior in water of a model hydrophobic alkali-swellaable emulsion polymer with C20H41 groups" (Canadian Journal of Chemistry, 1998,
65

76 (11), pág. 1779-1787).

Muchas solicitudes de patente también lo han cubierto (EP 0.089.213 A1, EP 0 646,606 A1, EP 0.979.833 A1 para EHA, y EP 0.013.836 A1, WO 93 / 2454 A1, US 4.268.641 A1, US 4.421.902 A1, US 3.915.921 A1 para EHAH).

Una constante de su procedimiento de fabricación reside en la implementación de tensioactivos, cuya primera función es estabilizar las partículas de polímero suspendas en agua. Agentes tensioactivos muy conocidos para este uso son laurilsulfato de sodio, dodecibenceno sulfonato y sulfatos de alcohol graso etoxilados. Aunque su implementación se ha descrito durante 30 años (véase el documento EP 0.013.836 citado anteriormente, página 7, líneas 3-12), esta implementación todavía aparece en documentos mucho más recientes, como las publicaciones científicas enumeradas anteriormente.

Por tanto, el uso de tensioactivos parece ser una característica inevitable en procedimientos para fabricar emulsiones EHA y EHAH. Sin embargo, hay una tendencia a omitir o ignorar los inconvenientes engendrados por estos tensioactivos, ya que se cree que su uso no puede eliminarse. Estos problemas están en primer lugar y principalmente ligados a la formación natural de espuma, que empieza cuando el medio que contiene el tensioactivo se agita: además de los inconvenientes estéticos, esta espuma puede degradar la eficiencia del espesante.

En el caso de una pintura, puede crear falta de uniformidad dentro de la formulación acuosa, e incluso alterar las propiedades del producto final, que significa la película de pintura seca resultante del secado de la formulación acuosa. Así, puede observarse la formación de "cráteres" o partículas insolubles; éstas son solo algunas de las heterogeneidades que perjudican el aspecto estético y propiedades superficiales de la película (el aspecto mecánico, además de las propiedades ópticas y condición superficial). Finalmente, es muy sabido que la presencia de tensioactivos en una formulación de pintura degradará por último lugar la naturaleza jabonable de la película seca (véase "Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints", Progress in Organic Coatings", 2005, 53 (2), pág. 112-118).

Con el fin de remediar tales inconvenientes, el solicitante ha diseñado un nuevo procedimiento para fabricar emulsiones EHA o EHAH, que no implican ningún tensioactivo, ni ningún disolvente distinto de agua. La principal característica de este procedimiento es que implementa, además de los monómeros normales que van a polimerizarse en emulsiones EHA y EHAH, una cierta cantidad de un monómero particular, que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (o AMPS, CAS n°: 40623-75-4). Completamente sorprendente y ventajosamente, el resultado es la fabricación de emulsiones EHA y EHAH genuinas, que presentan cada una un contenido de sólidos comercial (superior al 25 % en peso seco del principio activo), que son estables con el tiempo, caracterizadas por tamaños de partícula similares a emulsiones de la técnica anterior, cuya eficacia espesante se ha demostrado.

Además, ya se sabe cómo polimerizar AMPS en una emulsión con monómeros (met)acrílicos y sus ésteres, pero esta técnica siempre se había descrito en presencia de tensioactivos (véase, por ejemplo, el documento US 3.931.087 A1). Se encuentra que otros ejemplos de copolímeros contienen un ácido carboxílico (como ácido acrílico) con AMPS, pero todavía en presencia de tensioactivos o disolventes distintos de agua; sin embargo, es evidente que los disolventes presentan actualmente un número muy grande de inconvenientes con respecto a la preservación del entorno. Ejemplos de tales productos existen en el campo del cemento (documento EP 1.886.980 A1), farmacia (documento EP 1.400.564 A1) y cerámicas (documento EP 1.262.463 A1), aunque sin ellos son emulsiones hinchables en álcali, presentando emulsiones mucho menos hinchables en álcali una naturaleza asociativa.

En el campo de las emulsiones hinchables en álcali, el AMPS ya se había concebido como co-monómero; por otra parte, nadie había pensado todavía que los tensioactivos no fueran necesarios para la síntesis del polímero que lo contiene, y nadie había podido detectar la influencia que esto pudiera tener en la fabricación de emulsiones EHA y EHAH.

A modo de ejemplo, los documentos WO 03 / 012004 A1 y WO 03 / 012004 A1 describen emulsiones espesantes EHAH que incorporan AMPS, pero cuya síntesis se lleva a cabo en presencia de tensioactivos y/o disolventes distintos de agua. Los documentos FR 2.873.126 A1 y FR 2.782.086 A1 describen emulsiones de aceite/agua inversas creadas con agentes emulsionantes, un copolímero de AMPS con ácido (met)acrílico y otro monómero que puede ser un éster de estos ácidos.

Finalmente, toda la bibliografía que trata de la fabricación de emulsiones sin tensioactivos no podría guiar al experto en la materia sobre la implementación de AMPS. En su lugar, principalmente se centró en procedimientos particulares tales como ondas acústicas, CO₂ supercrítico ("Surfactant-free emulsions", Current Opinion in Colloidal and Interface Science, 13, 2008, pág. 228-235), polimerización controlada por radicales ("Surfactant-Free, Controlled/Living Radical Emulsion Polymerization in batch conditions using a low molar mass RAFT Agent", Macromolecules, 2008, 41 (21), pág. 7850-7856) o en miniemulsiones ("Emulsifier-free miniemulsion polymerization of styrene and the investigation of encapsulation of nanoparticles with polystyrene via this procedure using an anionic initiator", Journal of Applied Polymer Science, 105, 3, pág. 1244 - 1250). Es evidente que el procedimiento inventivo es simple a un grado incomparable por las técnicas enumeradas anteriormente.

El documento WO 2004/063228 describe emulsiones acuosas de polímeros acrílicos que contienen AMPS preparado en presencia de disolvente. Las emulsiones contienen tensioactivo.

5 El documento EP 0 562 344 describe la preparación de polímeros similares a los presentes polímeros, pero que contienen una excesiva cantidad de unidades emanadas de AMPS y preparadas en disolución.

10 El documento EP 1 777 241 describe la polimerización en emulsión de monómeros en ausencia de tensioactivo y cita entre los posibles monómeros: AMPS. Sin embargo, los polímeros son diferentes de los presentes polímeros y se basan principalmente en ésteres vinílicos.

10 Por consiguiente, las EHA y EHAH que resultan del procedimiento inventivo, y que están en forma de emulsiones directas sin tensioactivos y disolventes distintos de agua, son por sí mismas nuevas y presentan la ventaja de no formar ninguna espuma cuando se agitan, a diferencia de sus predecesores.

15 Otro objetivo de la presente invención reside en el uso de las emulsiones anteriormente mencionadas como espesante en formulaciones acuosas, que constituyen el objetivo final de la presente invención.

20 Así, un primer objetivo de la presente invención consiste en un procedimiento de fabricación de un polímero en emulsión acuosa directa, caracterizado porque dicho procedimiento usa la reacción de polimerización de, expresada como % en peso de cada uno de los monómeros:

- 25 a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 d) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) igual al 100 %,

o

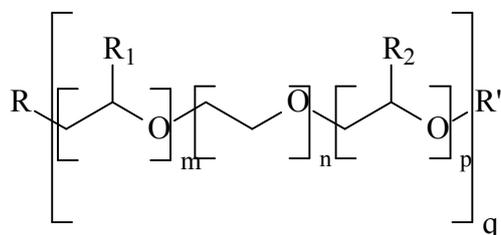
- 30 a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) 0,5 % al 25 % en peso del monómero que contiene un grupo hidrófobo,
 d) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 e) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 35 siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual al 100 %,

y caracterizado porque dicho procedimiento es sin tensioactivos y disolventes distintos de agua.

40 Las otras características de este procedimiento (temperatura, elección de sistema catalítico, implementación de un agente de transferencia, posible uso de reticulación) son las descritas en el estado de la materia, particularmente en los documentos anteriormente mencionados, a los que el experto en la materia puede referirse.

45 Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque el éster de ácido (met)acrílico se elige de entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y mezclas de los mismos.

Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque el monómero que contiene un grupo hidrófobo posee la fórmula general:



en la que:

- 50 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0, y al menos un número entero entre m, n y p es distinto de cero;
 - R tiene una función vinílica polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 55 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque el monómero reticulado se elige de dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos y ésteres alílicos obtenidos de polioles.

5 Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque la emulsión acuosa presenta un contenido de sólidos de entre el 10 % y el 50 % en peso seco de polímero, en relación con su peso total.

Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque la emulsión presenta un tamaño de partícula de entre 50 nm y 500 nm.

10 Este procedimiento se caracteriza adicionalmente porque el polímero presenta una masa molar promedio en peso de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

15 Otro objetivo de la presente invención consiste en una emulsión acuosa directa de un polímero caracterizada porque está constituida, expresada como % en peso de cada uno de los monómeros:

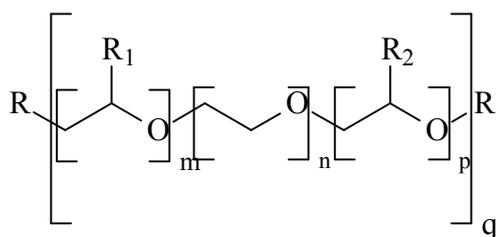
- 20 a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 d) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) igual al 100 %,

o

- 25 a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) 0,5 % al 25 % en peso del monómero que contiene un grupo hidrófobo,
 d) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 e) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 30 siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual al 100 %,

y caracterizada porque dicha emulsión es sin tensioactivos y disolventes distintos de agua.

35 Esta emulsión se caracteriza adicionalmente porque dicho monómero que contiene al menos un grupo hidrófobo tiene la fórmula general:



en la que:

- 40 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0, y al menos un número entero entre m, n y p es distinto de cero;
 - R tiene una función vinílica polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

45 Esta emulsión se caracteriza adicionalmente porque el monómero reticulado se elige de dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, y ésteres alílicos obtenidos de polioles.

50 Esta emulsión se caracteriza adicionalmente porque presenta un contenido de sólidos de entre el 10 % y el 50 % en peso seco de polímero, en relación con su peso total.

Esta emulsión se caracteriza adicionalmente porque presenta un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm.

55 Esta emulsión se caracteriza adicionalmente porque el polímero presenta una masa molar promedio en peso de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

Otro objetivo de la presente invención reside en el uso de la emulsión anteriormente mencionada como espesante de una formulación acuosa. Concretamente, la emulsión se añade al medio que va a espesarse, cuyo pH está regulado para ser casi neutro, con el fin de lograr el efecto espesante. El experto en la materia, a partir de experiencia rutinaria, sabrá cómo encontrar el pH a partir del cual se observa el fenómeno espesante.

Este uso se caracteriza adicionalmente porque dicha formulación se elige de entre una pintura acuosa, un recubrimiento de papel, una suspensión acuosa de materiales minerales, un detergente, una formulación cosmética, o una formulación que contiene un aglomerante hidráulico.

Un objetivo final de la presente invención reside en una formulación acuosa que contiene la emulsión anteriormente mencionada, siendo dicha formulación elegida de entre una pintura al agua, un recubrimiento de papel, una suspensión acuosa de materiales minerales, un detergente, una formulación cosmética, o que contiene un aglomerante hidráulico.

15 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la síntesis de diversas emulsiones EHA y EHAH, sin tensioactivos y sin disolventes distintos de agua.

Prueba nº 1 según la invención

Esta prueba se refiere a la fabricación de una emulsión EHA, que contiene un copolímero constituido por, expresado como % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 36,5 % de ácido metacrílico,
- b) 62,3 % de acrilato de etilo,
- c) 1,2 % de AMPS.

En un reactor de 1 litro equipado con agitación mecánica y un sistema de calentamiento de baño de aceite se añaden 605 g de agua bipermutada y 7,5 g de una disolución de AMPS (una disolución al 55 % de AMPS neutralizada con hidróxido sódico en agua, comercializada por la empresa LUBRIZOL™ bajo el nombre AMPS 2405).

El medio se calienta a 82 °C, luego se añade el sistema catalítico constituido por 1,0 g de persulfato de amonio disuelto en 10 g de agua bipermutada y 0,1 g de metabisulfito de sodio disuelto en 10 g de agua bipermutada mediante un embudo.

Entonces, a continuación se añaden continuamente y gradualmente 215 g de acrilato de etilo y 140 g de ácido metacrílico (disolución al 90 %).

Durante el procedimiento de adición entero, la temperatura del medio de reacción se mantiene a 85 °C (± 2).

Una vez se completa la adición, la bomba se aclara con 15 g de agua bipermutada, luego se deja reaccionar durante 30 minutos a 85 °C (± 2).

A continuación se añaden 0,15 g de persulfato de amonio disuelto en 20 g de agua en 30 minutos mientras que se mantiene la temperatura a 85 °C (± 2) y se deja reaccionar durante 1 hora a 87 °C (± 2).

El resultado es una emulsión perfectamente homogénea que contiene 34,0 % en peso de contenido de sólidos, cuyo tamaño de partícula, medido por dispersión dinámica de luz, es igual a 170 nm.

Pruebas comparativas

Se buscó primero fabricar el mismo polímero que en la prueba 1, pero sin implementar AMPS, es decir, un polímero constituido por 36,5 % en peso de ácido metacrílico y 63,5 % en peso de acrilato de etilo.

Para hacer esto se implementó el mismo protocolo que antes, excepto por la adición inicial de AMPS. Después de haberse dejado reaccionar a 85 °C durante 1 hora se observa la formación de un precipitado turbio en la disolución, parte del cual se fija sobre el eje del reactor (cascarilla). El tamaño de las partículas formadas es aproximadamente 400 nm. El medio, que es muy poco homogéneo y rico en grandes partículas, no es adecuado para ser manipulado, particularmente para operaciones de bombeo. El almacenamiento podría conducir a sedimentación del producto.

A continuación se implementa una cantidad de AMPS superior al 22 % en peso de la masa total de los monómeros implicados, usando un procedimiento idéntico al descrito en la prueba nº 1, estando entonces el copolímero

constituido por, expresado como % en peso de cada uno de sus monómeros:

- a) 36,5 % de ácido metacrílico,
- b) 38,5 % de acrilato de etilo,
- c) 25,0 % de AMPS.

A continuación se observa la formación de especies insolubles que precipitan en el medio.

Entonces, el AMPS (1,2 %, peso por peso) se sustituyó con otro monómero implementado en las emulsiones EHA y EHAH: tanto ácido acrílico, o ácido metacrílico, como un éster que es acrilato de etilo. No se consiguen emulsiones homogéneas; las observaciones son las mismas que antes, con formación de un precipitado, el fenómeno de cascarilla, y las perjudiciales consecuencias que resultan.

A continuación, el AMPS (todavía 1,2 % peso por peso) se sustituyó con estireno, metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, estirenosulfonato de sodio, sal de sodio de sulfonato de 1-aliloxi-2-hidroxiopropilo (Sipomer COPS 1), consiguiendo resultados idénticos (insolubles presentes, y fenómeno de cascarilla).

Pruebas nº 2 a 10 según la invención

Las pruebas nº 2 a 10 se refieren a la síntesis de otras emulsiones que ilustran la invención, según el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente.

Las pruebas nº 2 a 7 ilustran otras composiciones de monómeros con un tasa másica de AMPS fijada al 1,2 %, mientras que las pruebas nº 8 a 10 ilustran otros niveles de AMPS (la relación másica entre acrilato de etilo y ácido metacrílico se ha mantenido constante).

Se consiguieron emulsiones perfectamente homogéneas, cuyas características aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1

Prueba nº	Composición de monómero (% en masa)	Contenido de sólidos (%)	Diámetro de partícula (nm)
1	1,2 AMPS / 62,3 AE / 36,5 AMA	34,0	212
2	1,2 AMPS / 74,6 AE / 18,5 AA / 5,7 AMA	32,3	214
3	1,2 AMPS / 68,7 AE / 18,6 AA / 11,5 AMA	32,1	115
4	1,2 AMPS / 61,3 AE / 1,7 AA / 35,8 AMA	32,1	198
5	1,2 AMPS / 60,3 AE / 3,3 AA / 35,2 AMA	33,1	198
6	1,2 AMPS / 53,25 AE / 28,9 AA / 6,9 AMA / 9,75 MethC22OE25	38,5	183
7	1,2 AMPS / 62,2 AE / 28,5 AA / 3,3 AMA / 4,8 MethC22OE25	38,5	153
8	10 AMPS / 57,9 AE / 32,1 AMA	34,0	220
9	15 AMPS / 55,4 AE / 29,6 AMA	34,0	280
10	20 AMPS / 52,9 AE / 27,1 AMA	34,0	319

En esta tabla, MethC22OE25 designa un monómero con fórmula (I) en la que R designa la función de metacrilato, m=p=0, n=25, y R' designa un grupo metilo, AE designa acrilato de etilo, y AA y AMA designan respectivamente ácidos acrílico y metacrílico.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el poder espesante de las emulsiones inventivas implementadas en agua de tal forma que se tenga un nivel de principio activo del 5 % en peso de polímero seco.

Después de añadirse al agua, el medio se neutraliza añadiendo hidróxido sódico a un pH de aproximadamente 6,5, y la viscosidad de Brookfield™ del medio se mide, a 25 °C y a 100 revoluciones/minuto, cuyos valores se enumeran en la Tabla 2

Tabla 2

Emulsión según la prueba nº	Viscosidad de Brookfield™ (mPa·s) del gel al 5 %
1	3420
8	2920

9	1880
10	1440

Así se demuestra la naturaleza espesante de las emulsiones fabricadas, que empieza cuando se ponen en disolución acuosa y bajo condiciones alcalinas.

5 **Ejemplo 3**

Este ejemplo ilustra la implementación, en la formulación de un hormigón, de espesantes de EHA comerciales (que contienen tensioactivos) y una emulsión inventiva sin tensioactivos.

10 Para hacer esto, un hormigón se produce usando técnicas muy descritas en la bibliografía, constituido por:

- 300 kg de cemento CEM I 52,5 N;
- 880 de grava gruesa 10/20;
- 110 kg de arena 0/4;

15 cuya relación de agua con respecto a cemento A/C se fija a 0,5, y en el que se añade lo siguiente, en relación con el peso seco del cemento:

- 20 - 1,23 % en peso tal cual de un agente dispersante comercializado por la empresa COATEX™ bajo el nombre Ethacryl™ 1030;
- 1 % en peso tal cual de un agente antiespumante comercializado por la empresa HUNTSMANN™ bajo el nombre Empilan™ PF 7169.

25 Las pruebas A, B, C y D, respectivamente, implementan el 0,7 % en peso tal cual en la formulación de hormigón:

- una emulsión EHA que contiene tensioactivos comercializados por la empresa COATEX™ bajo el nombre Viscoatex™ 730;
- una emulsión EHA que contiene tensioactivos comercializados por la empresa COATEX™ bajo el nombre Viscoatex™ 35;
- 30 - una emulsión EHAH que contiene tensioactivos comercializados por la empresa COATEX™ bajo el nombre Viscoatex™ 66;
- una emulsión según la invención, que se describe en la prueba nº 1.

35 Para cada prueba A, B, C y D se mide el aire ocluido, según la norma EN 12350-7. Se alcanzan 9,5 %, 12,0 %, 12,5 % y 2,5 %, respectivamente.

Por tanto, la emulsión espesante hace posible reducir considerablemente la cantidad de aire añadido a la formulación. Por tanto, el resultado final es un producto que es más compacto, con resistencia mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un polímero en emulsión acuosa directa, caracterizado porque dicho procedimiento usa la reacción de polimerización de, expresado como % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 - b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 - d) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) igual al 100 %,

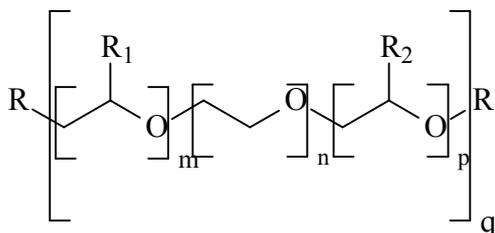
o

- a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 - b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 - c) 0,5 % al 25 % en peso del monómero que contiene un grupo hidrófobo,
 - d) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 - e) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
- siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual al 100 %,

y caracterizado porque dicho procedimiento es sin tensioactivos y disolventes distintos de agua.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de ácido (met)acrílico se elige de entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y mezclas de los mismos.

3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el monómero que contiene un grupo hidrófobo posee la fórmula general (I):



en la que:

- m, n, p y q son números enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0, y al menos un número entero entre m, n y p es distinto de cero,
- R tiene una función vinílica polimerizable,
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
- R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el monómero reticulado se elige de dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, y ésteres alílicos obtenidos de polioles.

5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la emulsión acuosa presenta un contenido de sólidos de entre el 10 % y el 50 % en peso seco de polímero, en relación con su peso total.

6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la emulsión acuosa presenta un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm, medido por dispersión dinámica de luz.

7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero presenta una masa molar promedio en peso de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

8. Una emulsión acuosa directa de un polímero, caracterizada porque está constituida, expresada como % en peso de cada uno de los monómeros:

- a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
- b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,

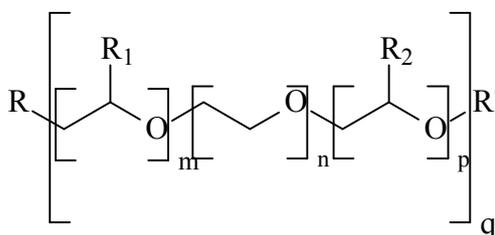
- c) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 d) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) igual al 100 %,

5 o

- a) 20 % al 60 % en peso de ácido metacrílico, y posiblemente ácido acrílico,
 b) 40 % al 80 % en peso de al menos un éster de ácido (met)acrílico,
 c) 0,5 % al 25 % en peso del monómero que contiene un grupo hidrófobo,
 10 d) 0,05 % al 22 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 e) 0 al 1 % en peso de al menos un monómero reticulado,
 siendo el total de a) + b) + c) + d) + e) igual al 100 %,

y caracterizado porque dicha emulsión es sin tensioactivos y disolventes distintos de agua.

- 15 9. Una emulsión según la reivindicación 8, caracterizada porque dicho monómero que contiene un grupo hidrófobo tiene la fórmula general (I):



en la que:

- 20 - m, n, p y q son números enteros y m, n, p son inferiores a 150, q es superior a 0, y al menos un número entero entre m, n y p es distinto de cero,
 - R tiene una función vinílica polimerizable,
 - R₁ y R₂ son idénticos o diferentes, y representan átomos de hidrógeno o grupos alquilo,
 - R' es un grupo hidrófobo que comprende al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

- 25 10. Una emulsión según una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizada porque el monómero reticulado se elige de dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanotriacrilato, ftalato de dialilo, acrilato de alilo, maleatos de alilo, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilamida, tetraliloxietano, trialilcianuratos, y ésteres alílicos obtenidos de polioles.

- 30 11. Una emulsión según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada porque presenta un contenido de sólidos de entre el 10 % y el 50 % en peso seco de polímero, en relación con su peso total.

- 35 12. Una emulsión según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque presenta un tamaño de partícula entre 50 nm y 500 nm, medido por dispersión dinámica de luz.

13. Una emulsión según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizada porque el polímero presenta una masa molar promedio en peso de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

- 40 14. El uso de la emulsión según una de las reivindicaciones 8 a 13, como espesante de una formulación acuosa.

15. El uso según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha formulación se elige de entre una pintura acuosa, un color de recubrimiento de papel, una suspensión acuosa de materiales minerales, un detergente, una formulación cosmética, o que contiene un aglomerante hidráulico.

- 45 16. Una formulación acuosa que contiene la emulsión según una de las reivindicaciones 8 a 13.

17. Una formulación según la reivindicación 16, caracterizada porque se elige de entre una pintura al agua, un color de recubrimiento de papel, una suspensión acuosa de materiales minerales, un detergente, una formulación cosmética, o una formulación que contiene un aglomerante hidráulico.